

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-136391

(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B32B 1/02
B32B 27/32
B32B 27/34
C08L 67/00
// B65D 1/09
(C08L 67/00
C08L 63:00)

(21)Application number : 08-237620

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1996

(72)Inventor : FURUTA MOTONOBU
YAMAGUCHI TAKAZOU

(30)Priority

Priority number : 07236879 Priority date : 14.09.1995 Priority country : JP

(54) HOLLOW MOLDING CONTAINER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a container which is light-weight and of high strength, and improve the gas barrier property and moldability, etc., by a method wherein a laminated structure which is constituted of a layer consisting of a specified liquid crystal polyester resin composition and a layer consisting of the other thermoplastic resin, is applied.

SOLUTION: For a liquid crystal polyester of a component (A) of a liquid crystal polyester resin composition, polyester which is called a thermotropic liquid crystal polymer, is used, and for a thermoplastic resin with an epoxy group of a component (B), has a copolymer for which a monomer with an epoxy group as the functional group, is made one of the constituent units. For the ratio between the component (A) and the component (B), the component (A) is made 56-99wt.%, and the component (B) is made 44-1wt.%, and preferably, respective components are mixed under a molten state. The liquid crystal polyester resin composition is molded together with the thermoplastic resin (excepting the liquid crystal polyester and the liquid crystal polyester resin composition) after the mixing to make a laminated structure, and a hollow molding container is obtained from the laminated structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-136391

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36			B 3 2 B 27/36	
1/02			1/02	
27/32			27/32	C
27/34			27/34	
C 0 8 L 67/00	L P C		C 0 8 L 67/00	L P C

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-237620

(22) 出願日 平成8年(1996)9月9日

(31) 優先権主張番号 特願平7-236879

(32) 優先日 平7(1995)9月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 古田 元信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 山口 登造

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 中空成形体容器及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】軽量で高強度であり、ガスバリア性、ガソリンバリア性、ガスホールバリア性に優れ、しかも成形加工性が良好な中空成形体容器とその製造方法を提供する。

【解決手段】少なくとも、(A)液晶ポリエステル56～99重量%および(B)エポキシ基を有する熱可塑性樹脂44～1重量%を含有する液晶ポリエステル樹脂組成物からなる層と、熱可塑性樹脂(但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く)からなる層とを有する積層構造体から構成される中空成形体容器、該中空成形体容器からなる燃料用容器、該中空成形体容器の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、(A) 液晶ポリエステル56～99重量%および(B) エポキシ基を有する熱可塑性樹脂44～1重量%を含有する液晶ポリエステル樹脂組成物からなる層と、熱可塑性樹脂(但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く)からなる層とを有する積層構造体から構成されることを特徴とする中空成形体容器。

【請求項2】エポキシ基を有する熱可塑性樹脂(B)が、官能基としてエポキシ基を有する単量体を構成単位の一つとする重合体であることを特徴とする請求項1記載の中空成形体容器。

【請求項3】エポキシ基を有する熱可塑性樹脂(B)が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1～30.0重量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項1記載の中空成形体容器。

【請求項4】エポキシ基を有する熱可塑性樹脂(B)が、下記の(a)～(c)からなるエポキシ基含有エチレン共重合体であることを特徴とする請求項1記載の中空成形体容器。

(a) エチレン単位が50.0～99.9重量%

(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30.0重量%

(c) エチレン系不飽和エステル単位が0～49.9重量%

【請求項5】エポキシ基を有する熱可塑性樹脂(B)の曲げ剛性率が、 $10 \sim 1300 \text{ kg/cm}^2$ の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の中空成形体容器。

【請求項6】熱可塑性樹脂(但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く)が、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有するものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の中空成形体容器。

【請求項7】熱可塑性樹脂(但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く)が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の中空成形体容器。

【請求項8】熱可塑性樹脂(但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く)が高密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の中空成形体容器。

【請求項9】液晶ポリエステル(A)が、芳香族ジカル

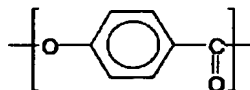
2

ボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の中空成形体容器。

【請求項10】液晶ポリエステル(A)が、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組合わせを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の中空成形体容器。

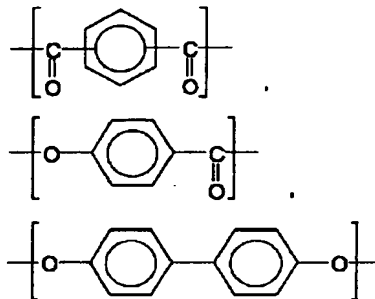
【請求項11】液晶ポリエステル(A)が、下記の繰返し単位を含むものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の中空成形体容器。

【化1】



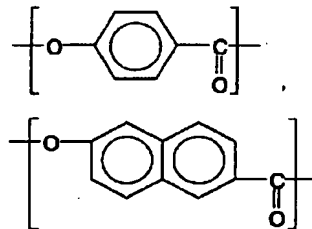
【請求項12】液晶ポリエステル(A)が、下記の繰返し単位からなるものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の中空成形体容器。

【化2】



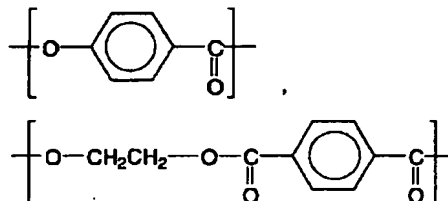
【請求項13】液晶ポリエステル(A)が、下記の繰返し単位からなるものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の中空成形体容器。

【化3】



【請求項14】液晶ポリエステル(A)が、下記の繰返し単位からなるものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の中空成形体容器。

【化4】



【請求項 15】中空成形体容器が燃料用容器であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の中空成形体容器。

【請求項 16】ブロー成形により積層構造体を成形することを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の中空成形体容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層構造体から構成される中空成形体容器に関する。さらに詳しくは、軽量で高強度であり、ガスバリア性、ガスホールバリア性に優れ、しかも成形加工性が良好な燃料用容器などに適する中空成形体容器に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、食品、飲料、工業薬品または化粧品用途に軽量でガスバリア性がある樹脂の中空成形体容器が使用されている。例えば、エチレンービニルアルコールコポリマー、塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレートなどの中空成形体容器が知られている。しかし、これらの樹脂をブロー成形して得られる中空成形体容器は、耐熱性やガスバリア性が十分なものではなかった。また、内容物を容器に高温で充填する場合や、高温の液体で容器を洗浄するような場合には、これらの樹脂の容器は耐熱性が十分ではない場合があった。なかでも、近年、自動車産業等の分野においては、軽量性、成形加工性、強度、デザインの自由度などの観点からプラスチック製のガソリンタンクは、市場から要望されるところであり、永年検討が行われていた。

【0003】例えば、ポリエチレンは、成形加工性、強度などは優れるが、ガソリンに対するバリア性であるガソリンバリア性は不十分である。

【0004】特公平 1-14049 号公報には、ポリアミド、ポリエステル、エチレンー酢酸ビニル共重合体から選択されたバリア層、変性ポリオレフィン層などから形成される多層中空成形体の燃料タンクに関して記載されている。特開平 4-47938 号公報には、ポリアミド層、高密度ポリエチレン層、変性高密度ポリエチレン層などから形成される多層中空成形体の燃料タンクについて記載されている。しかし、ポリアミド層をバリア層とするこれらの燃料タンクは、ガソリンバリア性が不十分であり、また、メタノールなどを混合したアルコール混合燃料のバリア性はさらに不十分である。

【0005】特開平 6-191296 号公報には、芳香族ポリアミドとナイロン 6 の共重合ポリアミド層をバリア層とし、変性高密度ポリエチレン層、高密度ポリエチレン層などとの多層構造の中空成形体からなる自動車用燃料タンクに関して記載されている。また、特開平 6-218891 号公報には、ポリエチレンとポリアミドなどとのブレンド物をバリア層とする多層成形品の燃料タンクが開示されている。

【0006】特開平 7-52333 号公報には、エチレンービニルアルコール共重合体に熱可塑性樹脂を配合してなる樹脂組成物層を含む多層構造体からなる燃料用タンクに関して記載されており、特開平 7-40998 号公報には、難燃性発泡プラスチックに関して記載されている。

【0007】しかしながら、これらの燃料タンクにおいても、ガソリンバリア性、あるいはガソリンとメタノールとの混合物である、いわゆるガスホールに対するバリア性であるガスホールバリア性が不十分であったり、また、高いバリア性を保持するために樹脂層を極めて厚くする必要があった。また、タンクが多層構造体であるため、層間剥離が生じるなどの種々の問題点がいまだ解決されるまでには至っていなかった。

【0008】一方、熔融型液晶（サーモトロピック液晶）ポリマーである液晶ポリエステルは、耐熱性があり優れたガソリンバリア性を示すことは従来から知られていたが、液晶ポリエステルは異方性が大きく、また熔融粘度も低いためブロー成形などにより液晶ポリエステルの良好な燃料用容器を得るのは極めて困難であった。

【0009】液晶ポリエステルまたは液晶ポリエステル樹脂組成物からなる成形品容器に関しては、例えば特開昭 61-192762 号公報には、液晶ポリエステルと特定の構造のポリエステルからなる樹脂組成物を熔融成形して得られる中空成形体に関して記載されている。特開平 2-263646 号公報、特開平 3-269054 号公報には、ポリエチレンテレフタレートと液晶ポリエステルのブレンド物を成形してなるガスバリア性の優れた容器に関して記載されている。特開平 1-289826 号公報には、ポリエチレンテレフタレート層と液晶ポリエステル層からなる積層体の成形体に関して記載されている。また、特開平 4-166320 号公報には、構造を特定した液晶ポリエステルからなる容器の製造方法が記載されている。

【0010】しかしながら、いずれの場合も樹脂の成形加工性が悪いため、外観が良好な成形体容器の製造が困難である、生産効率が低い、または容器のガスバリア性が不十分であるなどの問題点があり、いまだ市場の要求を十分に満足させるには至っていなかった。

【0011】耐衝撃性などの機械的性質に優れ、ガスバリア性も良好な中空成形体容器、なかでも軽量で強度があり、ガソリンバリア性、ガスホールバリア性に優れ、デザインの自由度があり、しかも成形加工性の良好なプラスチックガソリンタンクは、市場から強く要望されるところであった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】かかる実情に鑑み本発明の目的、即ち本発明の課題とするところは、軽量で高強度であり、ガスバリア性、ガソリンバリア性、ガスホールバリア性に優れ、しかも成形加工性が良好な中空成

形体容器とその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討の結果、本発明に到達した。即ち本発明は、少なくとも、(A)液晶ポリエステル56～99重量%および(B)エポキシ基を有する熱可塑性樹脂4～1重量%を含有する液晶ポリエステル樹脂組成物からなる層と、熱可塑性樹脂(但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く)からなる層とを有する積層構造体から構成される中空成形体容器、該中空成形体容器からなる燃料用容器、該中空成形体容器の製造方法にかかるものである。

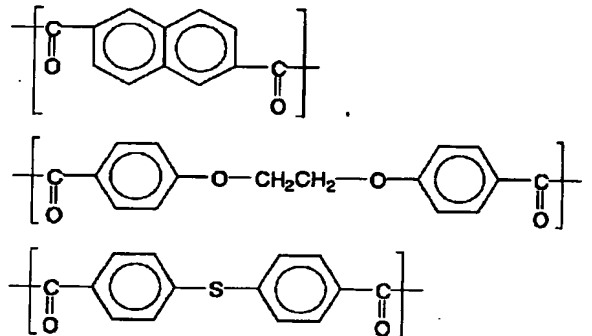
【0014】

【発明の実施の形態】次に、本発明を詳細に説明する。本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物の成分

(A)の液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。具体的には、

(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの、

(2)異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組み合わせからなるもの、(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの、(4)ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるものなどが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するも*



【0017】②芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：

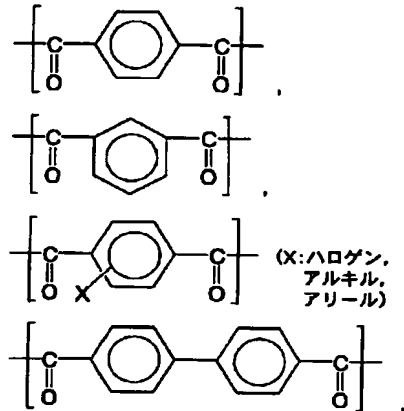
【化7】

*のである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体を使用されることもある。

【0015】該液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては下記のもの为例示することができるが、これらに限定されるものではない。

①芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

【化5】

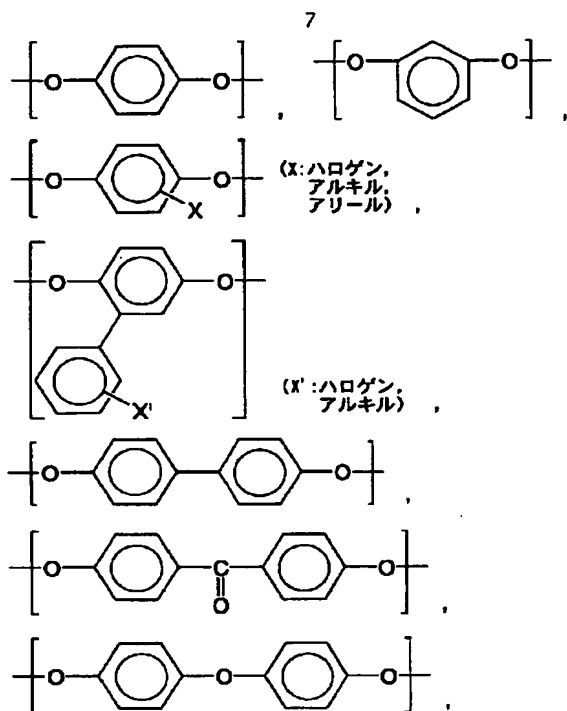


【0016】

【化6】

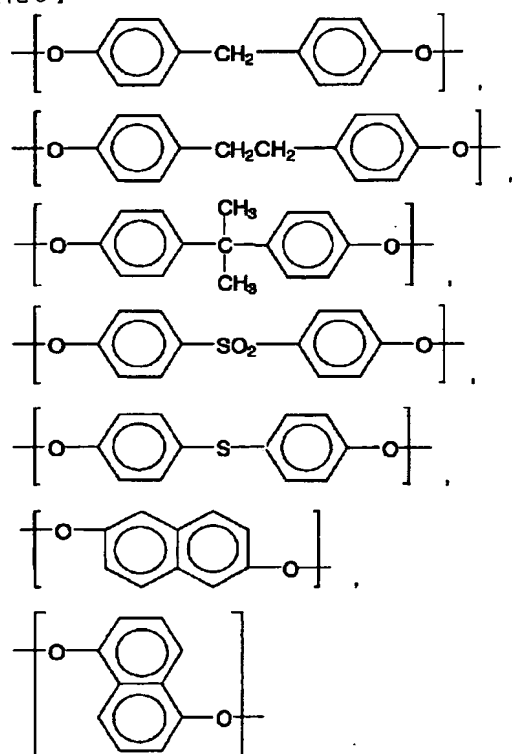
(5)

特開平9-136391



【0018】

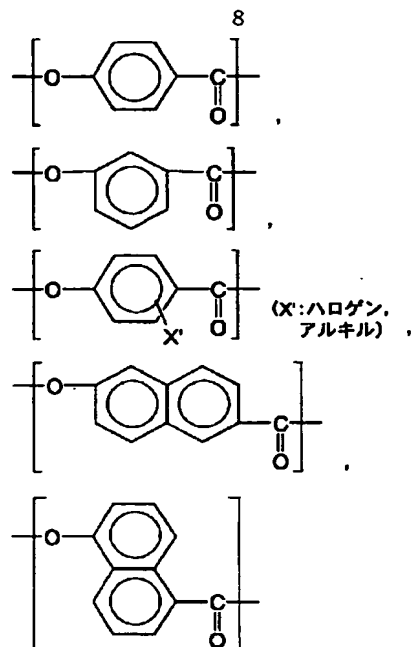
【化8】



【0019】③芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する
繰返し構造単位：

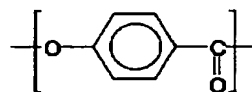
【化9】

10



20 【0020】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから、特に好ましい液晶ポリエステルは、

【化10】

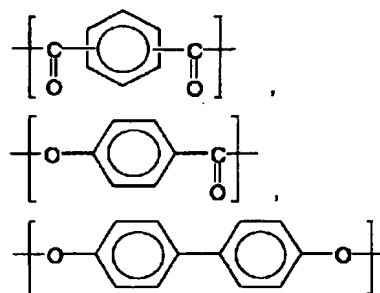


なる繰返し構造単位を含むものであり、具体的には繰返し構造単位の組み合わせが下記(I)～(VI)のものである。

30 【0021】

【化11】

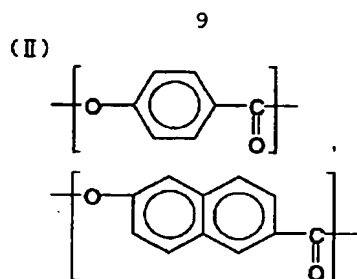
(I)



40

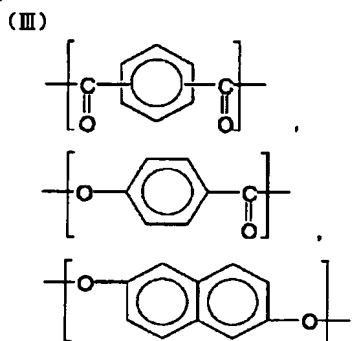
【0022】

【化12】



【0023】

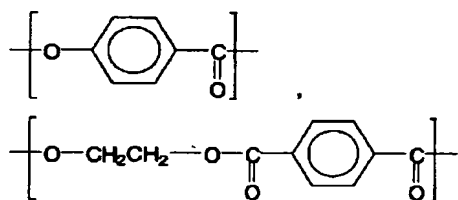
【化13】



【0024】

【化14】

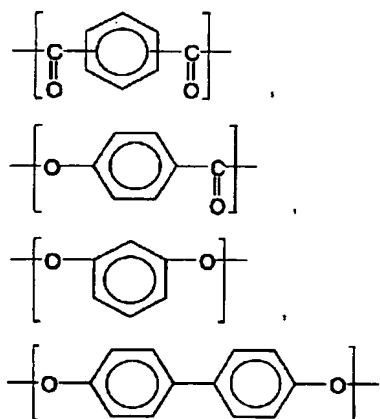
(IV)



【0025】

【化15】

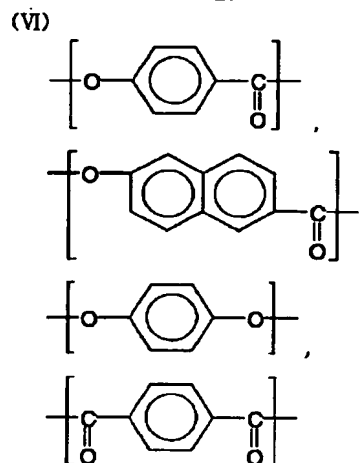
(V)



【0026】

【化16】

10



10

20

30

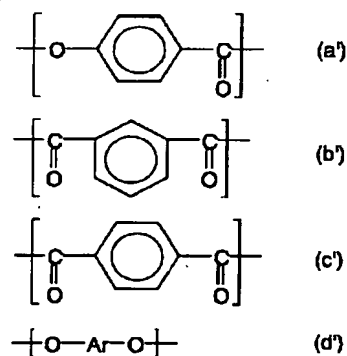
40

【0027】該液晶ポリエステル(I)～(VI)の製法等については、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56-18016号公報、特公平2-51523号公報などに記載されている。これらの中で好ましくは(I)、(II)、(IV)の組み合わせであり、さらに好ましくは(I)、(II)の組み合わせが挙げられる。

【0028】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物において、高い耐熱性が要求される場合には成分(A)の液晶ポリエステルが、下記の繰返し単位(a')が30～80モル%、繰返し単位(b')が0～10モル%、繰返し単位(c')が10～25モル%、繰返し単位(d')が10～35モル%からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。

【0029】

【化17】



(式中、Arは2価の芳香族基であり、Arとして1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基などが挙げられる。)

【0030】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(B)はエポキシ基を有する熱可塑性樹脂である。エポキシ基を有する熱可塑性樹脂としては、官能基としてエポキシ基を有する単量体を構成単位の一つとする重合体を挙げることができる。ここで、エポキシ基を

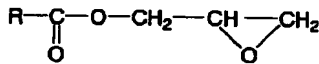
有する官能基としては、グリシジル基が好ましく例示できる。

【0031】グリシジル基を有する単量体としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステル、不飽和カルボン酸グリシジリエーテルなどが好ましく用いられる。好ましくは熱可塑性樹脂(B)は、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジリエーテル単位を0.1~30重量%含有する共重合体である。

【0032】さらに好ましくは、熱可塑性樹脂(B)は、(a)エチレン単位が50.0~99.9重量%、好ましくは0.5~25.0重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジリエーテル単位が0.1~30.0重量%、好ましくは0.5~25.0重量%、(c)エチレン系不飽和エステル単位が0~49.9重量%、好ましくは0.5~40.0重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体である。エポキシ基含有エチレン共重合体の構成成分(a)、(b)および(c)が上記の範囲外であると、得られる液晶ポリエステル樹脂組成物の耐熱性や成形加工性が不十分な場合があり好ましくない。

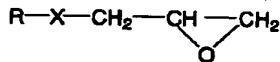
【0033】該エポキシ基含有エチレン共重合体(B)において、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および不飽和グリシジリエーテル単位を与える化合物は、それぞれ下記一般式18、化19で表される。

【化18】



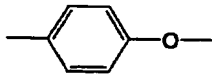
(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素原子数2~13の炭化水素基である。)

【化19】



(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素原子数2~13の炭化水素基であり、Xは-CH₂、-O-または

【化20】



である。)

【0034】具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、たとえばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどを挙げることができる。不飽和グリシジリエーテルとしては、ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテルなどを挙げることができる。

【0035】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体

において、(c)エチレン系不飽和エステル単位を与える化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、α、β-不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0036】本発明に好ましく使用するエポキシ基含有エチレン共重合体としては、たとえばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびメチルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびメチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびエチルアクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。

【0037】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス(以下、MFRということがある。JIS K6760、190℃、2.16kg荷重)は、好ましくは0.5~100g/10分、さらに好ましくは2~50g/10分である。メルトインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトインデックスが100g/10分を越えると組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5g/10分未満では成分(A)の液晶ポリエステルとの相溶性が劣り好ましくない。

【0038】本発明に好ましく使用するエポキシ基含有エチレン共重合体(B)は、曲げ剛性率が、10~1300kg/cm²の範囲のものが好ましく、20~1100kg/cm²のものがさらに好ましい。曲げ剛性率がこの範囲外であると、組成物の成形加工性や機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

【0039】該エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる方法により製造される。またポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法によっても作られる。

【0040】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(A)と成分(B)の比率は、成分(A)が56~99重量%、好ましくは65~99重量%、さらに好ましくは70~98重量%、成分(B)が44~1重量%、好ましくは35~1重量%、さらに好ましくは30~2重量%である。成分(A)が56重量%未満であると該組成物の耐熱性が低下して好ましくない。また、成分(A)が99重量%を超えると該組成物の異方性の改良効果が充分でない場合があり、価格的にも高価なも

のとなり好ましくない。

【0041】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法に特に制限はなく、例えば特開昭52-33986号公報、特開昭51-122185号公報、特公昭52-28836号公報などに記載の周知の方法を用いることができる。例えば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると溶液状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶液混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。溶液混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は200～360℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは230～350℃である。

【0042】混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0043】該液晶ポリエステル樹脂組成物は予め混練したのち、熱可塑性樹脂（但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く）とともに成形して中空成形体容器を得ることができるが、予め混練の過程を経ず、成形加工時に各成分をドライブレンドして溶液加工操作中に混練して、直接中空成形体容器を得ることができる。

【0044】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0045】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物に、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を該組成物の溶液混練工程中あるいはその後のブロー成形工程において添加することができる。

【0046】本発明の中空成形体容器は、少なくとも上記の液晶ポリエステル樹脂組成物層と熱可塑性樹脂（但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く）層とを有する積層構造体から構成される。かかる熱可塑性樹脂（但し、液晶ポリエステルおよび液晶ポリエステル樹脂組成物を除く）としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエー

テル、ポリエーテルサルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂の少なくとも一種を含有するものであることが好ましい。なかでもポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドの少なくとも一種を含有するものが好ましい。

【0047】ここでいうポリオレフィンとしては、炭素数2～20個からなるオレフィン、ジオレフィン等の単独重合体又は共重合体を使用できる。オレフィン、ジオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ヘキサデセン-1、エイコセン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチル-2-ペンテン-1等が例示される。かかるポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン/ヘキセン-1共重合体、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/ブテン-1共重合体などを挙げるることができる。

【0048】また、ここでいうポリエステルとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアルコールとの重縮合体等が挙げられ、その場合好ましくは、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールの重縮合体である。そのようなポリエステルの具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどを挙げるることができる。

【0049】また、ポリアミドとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアミンとの重縮合体やアミノカルボン酸の重縮合体等が挙げられ、そのようなポリアミドの具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド6-6、ポリアミド6-12、ポリアミドMXD6などが挙げられる。

【0050】これらの熱可塑性樹脂の中ではポリオレフィンが好ましく、更に好ましくは、密度0.940～0.980、極限粘度2～7dl/gの高密度ポリエチレンが好ましく使用される。

【0051】本発明の中空成形体容器を構成する積層構造体は、少なくとも、上記の方法で得られる液晶ポリエステル樹脂組成物層と熱可塑性樹脂層との二種以上の積層体であり、この二層構造以外にも、液晶ポリエステル樹脂組成物層両面に熱可塑性樹脂層を積層させた三層構造、液晶ポリエステル樹脂組成物と熱可塑性樹脂層を交互に積層させた五層構造も可能である。更には、上記の液晶ポリエステル樹脂組成物層あるいは熱可塑性樹脂層以外の層との積層体を用いることも可能である。

【0052】本発明の中空成形体容器の製造は、ブロー成形法によって行われる。ブロー成形法としては、例えば、溶液押出したパイプ、すなわちバリソンを冷却しな

いうちにブロー成形する押出ブロー成形法（直接ブロー成形法）、バリソンを射出成形により成形し、その後ブロー成形するインジェクションブロー成形法、またはブロー成形時に延伸を行う延伸ブロー成形法などが挙げられ、目的に応じて適当なブロー成形法を選ぶことができる。

【0053】ブロー成形法においては、複数の押出機から各層の樹脂を熔融状態で、同じ円状の流路を有する同一ダイに押し出し、ダイ内で各層を重ね合わせ、バリソンを作るとともに、ガス圧によってこのバリソンを膨張させ、金型に密着させる多層ブロー法により本発明の燃料用容器を得ることができる。

【0054】ブロー成形法における中空成形機のシリンダー設定温度、およびダイ設定温度は200～360℃の範囲が好ましく、230～350℃がさらに好ましい。ブロー成形時にバリソン内部へ吹き込む気体は特に限定されるものではないが、空気が好ましく使用される。

【0055】本発明の積層構造体を構成する液晶ポリエステル樹脂層と熱可塑性樹脂層とは接着性が良好で、ブロー成形時の熱圧着により十分な接着強度が得られ、各層の間に接着剤層は不要であり、積層構造体の製造工程は、従来の多層ブローの方法より簡略化することが可能である。

【0056】本発明の、液晶ポリエステル樹脂組成物からなる層と熱可塑性樹脂からなる層を有する積層構造体から構成される中空成形体容器は、その成形加工性、耐熱性、ガスバリア性、ガソリンバリア性、ガスホールバリア性を活かして、燃料用容器に好適に用いられる。

【0057】燃料用容器としては、積層構造体を構成する熱可塑性樹脂としてポリオレフィンが好ましく、中でも密度0.940～0.980、極限粘度2～7 dl/gの高密度ポリエチレンが好ましく使用される。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されることはない。

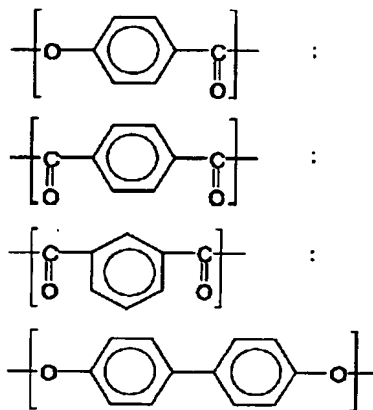
【0059】(1) 成分(A)の液晶ポリエステル

(i) p-アセトキシ安息香酸8.3 kg (60モル)、テレフタル酸2.49 kg (15モル)、イソフタル酸0.83 kg (5モル) および4,4'-ジアセトキシジフェニル5.45 kg (20.2モル)を櫛型攪拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸ガスを冷却管で液化し回収、除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン(株)製のハンマーミルで粉碎し、2.5 mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に280℃

で3時間処理することによって、流動温度が324℃の粒子状の下記の繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。以下該液晶ポリエステルのA-1と略記する。このポリマーは加圧下で340℃以上で光学異方性を示した。また、A-1の0.1 gを2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノール10 cc中に溶解したのち、ウベローデ粘度計を使用して60℃で測定した対数粘度 η_{inh} = 2.5であった。液晶ポリエステルA-1の繰り返し構造単位は、次の通りである。

【0060】

【化21】

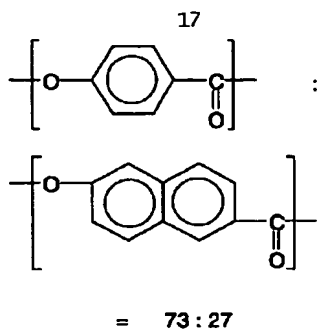


= 60:15:5:20

【0061】(ii) p-ヒドロキシ安息香酸16.6 kg (121モル)と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸8.4 kg (45モル)および無水酢酸18.6 kg (18.2モル)を櫛型攪拌翼付きの重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し、320℃で1時間、そしてさらに2.0 torrの減圧下に320℃で1時間重合させた。この間に、副生する酢酸を系外へ留出し続けた。その後、系を除々に冷却し、180℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを前記の(i)と同様に粉碎したあと、ロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に240℃で5時間処理することによって、流動温度が270℃の粒子状の下記の繰り返し単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。以下該液晶ポリエステルのA-2と略記する。このポリマーは加圧下で280℃以上で光学異方性を示した。また、 η_{inh} = 5.1であった。液晶ポリエステルA-2の繰り返し構造単位の比率は次の通りである。

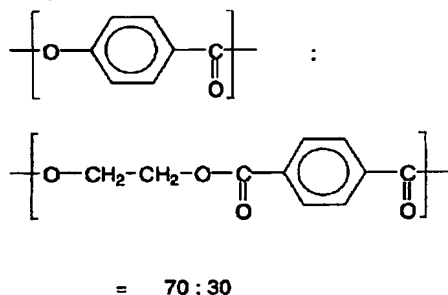
【0062】

【化22】



【0063】(iii) 特公昭56-18016号公報の実施例1記載の方法にしたがって、ポリエチレンテレフタレート6.3kg(30モル)とp-ヒドロキシ安息香酸9.72kg(70モル)を原料とする液晶ポリエステルを得た。このポリマーは、加圧下で200℃以上で光学異方性を示した。以下、該液晶ポリエステルをA-3と略記する。液晶ポリエステルA-3の繰り返し構造単位の比率は次の通りである。

【化23】



*

試料No.	組 成 (重量%)		シリンダー 設定温度	
	成分A	成分B		
SG-1	A-1 77	bb-1 23	345	
SG-2	A-2 87	bb-2 13	290	
SG-3	A-3 91	bb-2 9	215	
SG-4	A-3 91	*1 9	215	

*1 住友化学工業(株)製 低密度ポリエチレン
スミカセンG806 (曲げ剛性率≒1300kg/cm²)

【0068】(4) 物性測定

【酸素透過率】モダンコントロール社製、OXTRAN-100型を使用し、23℃、0%RHの条件で、2500ccの積層体ボトル1本当り酸素透過量を求めた。

【0069】【ガソリン透過率、ガスホール透過率】カップ中にガソリン(出光石油(株)製、レギュラーガソリン 商品名ゼアス)5ccを入れ、JIS Z0208に準拠して23℃、湿度60%の条件でガソリン透過率の測定を行った。また、カップ中に上記ガソリン4cc、メタノール1ccを入れ、同様の方法でガスホール

18
*【0064】(2) 成分(B)のエポキシ基を有する熱可塑性樹脂
ここで使用したエポキシ基含有エチレン共重合体の略称、共重合体組成(重量比)、メルトフローインデックス(MFR)、曲げ剛性率は以下の通りである。なお、MFR(単位:g/10min)は、JIS K6760に基づき190℃、2.16kg荷重で測定した値である。また、曲げ剛性率は、ASTMD747に基づく値である。

10 【0065】bb-1(略称): ポンドファースト7A(住友化学工業(株)製)
E/GMA/VA=89/3/8 (重量比)
MFR=7、曲げ剛性率=600。

【0066】bb-2(略称): ポンドファースト7L(住友化学工業(株)製)
E/GMA/MA=67/3/30 (重量比)
MFR=9、曲げ剛性率=60。

(ここで、Eはエチレン、GMAはグリシジルメタクリレート、MAはアクリル酸メチル、VAは酢酸ビニルをそれぞれ示す。)

20 【0067】(3) 液晶ポリエステル樹脂組成物
表1の組成で各成分をヘンシェルミキサーで混合したのち、日本製鋼(株)製、二軸押出機TEX-30型を使用して表1に示すシリンダー設定温度(℃)で熔融混練して樹脂組成物のペレットを得た。
【表1】

40 透過率測定を行った。

【0070】【落下耐久性】得られた成形体容器を水で満たし、16mの高さから落下させ、容器の外観を目視観察した。判定規程は以下の通りである。

○: 容器に亀裂が認められない。

×: 容器に亀裂が発生している。

【0071】実施例1

多層ダイレクトブロー装置を使用し、スクリュー径50mmφの成形体外層用の単軸押出機Iでは、東洋紡(株)製ポリアミド(商品名 ナイロン T-224、MI=20g/10min.、比重=1.08)を回転数120rpm

19

m、シリンダー設定温度280℃で熔融し、スクリー径50mmφの成形体内層用の単軸押出機IIでは、液晶ポリエステル樹脂組成物SG-1を回転数35rpm、シリンダー設定温度343℃で熔融した。次にそれぞれの押出機から熔融体を別個にダイヘッドに流入し、ダイ設定温度348℃でダイ内部で合流後常法に従って各層を重ね合わせた後ダイスから金型中へ押出し、空気を吹き込むダイレクトブロー法によって内容積2500ccの角型ボトルを得た。このボトル容器の構成及び物性は表2に示す通りである。次に単軸押出機Iを使用しない外は上記と同様の方法により液晶ポリエステル樹脂組成物の角型ボトルを得、このボトルから試験片を切り抜いてガソリン透過率、ガスホール透過率を測定した。得られた結果を表2に示す。

【0072】比較例1

液晶ポリエステル樹脂組成物SG-1の代わりに液晶ポリエステルA-1を用いた以外は実施例1と同様にして成形を試みたが、層間剥離が著しく、良好なボトル容器は得られなかった。

【0073】実施例2

多層ダイレクトブロー装置を使用し、スクリー径50mmφの成形体外層用の単軸押出機Iでは、昭和電工(株)製、高密度ポリエチレン(商品名 ショウレックス 4551H、MFR=0.05g/10min、密度=0.945g/cm³)を回転数120rpm、シリンダー設定温度220℃で熔融し、スクリー径50mmφの成形体内層用の単軸押出機IIでは、液晶ポリエステル樹脂組成物SG-2を回転数35rpm、シリンダー設定温度287℃で熔融した。次に、それぞれの押出機から熔融体を別個にダイヘッドに流入し、ダイ設定温度290℃でダイ内部で合流後(常法にしたがって)各層を重ね合わせた後、ダイスから金型中へ押出し、空

20

気を吹き込むダイレクトブロー法によって内容積2500ccの角型ボトルを得た。次に、単軸押出機Iを使用しない外は、上記と同様の方法により液晶ポリエステル樹脂組成物の角型ボトルを得、このボトルから試験片を切り抜いてガソリン透過率、ガスホール透過率を測定した。得られた結果を表2に示す。

【0074】実施例3

多層ダイレクトブロー装置を使用し、スクリー径50mmφの成形体外層用の単軸押出機Iでは、昭和電工(株)製、高密度ポリエチレン(商品名 ショウレックス 4551H、MFR=0.05g/10min、密度=0.945g/cm³)を回転数120rpm、シリンダー設定温度190℃で熔融し、スクリー径50mmφの成形体内層用の単軸押出機IIでは、液晶ポリエステル樹脂組成物SG-3を回転数35rpm、シリンダー設定温度206℃で熔融した。次に、それぞれの押出機から熔融体を別個にダイヘッドに流入し、ダイ設定温度210℃でダイ内部で合流後(常法にしたがって)各層を重ね合わせた後、ダイスから金型中へ押出し、空気を吹き込むダイレクトブロー法によって内容積2500ccの角型ボトルを得た。次に、単軸押出機Iを使用しない外は、上記と同様の方法により液晶ポリエステル樹脂組成物の角型ボトルを得、このボトルから試験片を切り抜いてガソリン透過率、ガスホール透過率を測定した。得られた結果を表2に示す。

【0075】比較例2

SG-3の代わりにSG-4を用いた以外は実施例3と同様にして容器成形を試みたが、層間剥離が著しく、良好なボトル容器は得られなかった。

【0076】

【表2】

	構 成			物 性			
	液晶和エポキシ樹脂組成物層		熱可塑性樹脂層		ガスホール透過率 (g/m ² ・day.atm)	酸素ガス透過率 (cc/24hr.atm)	落下耐久性
	試料No.	厚さ(μm)	樹 脂	厚さ(μm)			
実施例1	SG-1	46	ナイロン #1	1500	0.006	0.008	○
比較例1	A-1	—	ナイロン #1	—	成形不可	—	—
実施例2	SG-2	28	HDPE #2	1050	0.010	0.011	○
実施例3	SG-3	55	HDPE #2	1600	0.025	0.031	○
比較例2	SG-4	—	HDPE #2	—	成形不可	—	—

*1 東洋紡(株)製 ポリアミド 商品名 ナイロン T-224
 *2 昭和電工(株)製 高密度ポリエチレン 商品名 ショウレックス 4551H

【0077】 40*れ、成形加工性も良好な中空成形体容器、特に燃料容器、自動車用燃料タンクを提供できる。
 【発明の効果】本発明により軽量で、強度があり、ガスバリア性、ガソリンバリア性、ガスホールバリア性に優*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
 // B 6 5 D 1/09
 (C 0 8 L 67/00
 63:00)

識別記号 庁内整理番号

F I
 B 6 5 D 1/00

技術表示箇所

A